

BEST AVAILABLE COPY

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No.
2001-10816

Date of Laid-Open: January 16, 2001

Application No. 11-215713

Filing date: June 23, 1999

Applicant: Teikoku Chemical Industries Co., Ltd.

Inventor: Tetsuya Otsuki et al.

Title of the Invention:

Composition for forming metal oxide film

Claims:

1. An aqueous solution composition for forming metal oxide film, wherein the composition comprises a salt of metal complex and a film forming substance.
2. The composition of claim 1, comprising two or more salts of metal complex.

Column 1, lines 8 to 10

[Field of the Invention]

The present invention provides an aqueous solution composition that can form a metal oxide film on a substrate made of metal, ceramics, or the like.

Column 2, lines 17 to 34

The salt of metal complex refers to a compound in which a

metal forms a coordinate bond with a ligand. Examples of the metal include the following elements, each of which is represented by a symbol of element: Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, In, La, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sm, Sn, Sr, Ti, Th, U, V, W, Y, Zn, and Zr. The metal is used as a form of water soluble salt. Examples of the ligand that forms a coordinate bond with the metal include ethylenediaminetetraacetic acid, diethylenetriaminepentaacetic acid, 1,2-propanediaminetetraacetic acid, 1,3-propanediaminetetraacetic acid, N-hydroxyethyl ethylenediaminetriacetic acid, N,N'-dihydroxyethyl ethylenediaminediacetic acid, 2-hydroxy-1,3-propanediaminetetraacetic acid, triethylenetetraaminehexaacetic acid, nitrilotriacetic acid, iminodiacetic acid, cyclohexanediaminetetraacetic acid, ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid.

Column 2, line 48 to Column 3, line 5

[0008] The film forming substance is added to the thus obtained aqueous solution of the metal complex. The film forming substance is a water soluble substance and has film forming abilities, the examples of which include polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone, polyacrylic acid, chitosan, collagen, soluble starch, oxazoline containing polymer, and the like. The film forming substance can be added directly to the solution, but preferably added in a form of an aqueous solution in which the substance is dissolved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-10816

(P2001-10816A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

C 0 1 G 1/02
23/053C 0 1 G 1/02
23/053

4 G 0 4 7

C 0 7 F 7/28

C 0 7 F 7/28

F 4 H 0 4 9

C 2 3 C 18/16

C 2 3 C 18/16

Z 4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-215713

(22) 出願日 平成11年6月23日 (1999.6.23)

(71) 出願人 000215796

帝国化学産業株式会社

大阪府大阪市西区北堀江1丁目1番18号

(72) 発明者 人槻 哲也

兵庫県伊丹市千僧五丁目41番地 帝国化学
産業株式会社伊丹工場

(72) 発明者 佐藤 光史

東京都八王子市別所2-29 エストラーセ
長池 4-501

(72) 発明者 西出 利一

福島県郡山市本町2-21-5 テオリア郡
山 307号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物薄膜形成用組成物

(57) 【要約】

【目的】 金属錯体の水溶液を使用して金属酸化物薄膜の
形成を可能とする水溶液組成物を提供する。【構成】 金属錯体の塩を含む水溶液に造膜性物質の水溶
液を加えて調製した水溶液組成物を基板表面にコート
し、乾燥した後、焼成することにより金属酸化物の薄膜
を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属錯体の塩及び造膜物質が含まれている金属酸化物薄膜形成用水溶液組成物

【請求項2】二種以上の金属錯体の塩を含んでいる請求項1記載の組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属、セラミックス等基板の上に金属酸化物薄膜を形成することができる水溶液組成物を提供するものであって、従って、必要な金属酸化物薄膜例えば酸化チタンによる光触媒膜や磁気膜として利用される酸化鉄の薄膜等の作成に利用できるものである。

【0002】

【従来技術】金属酸化物薄膜の形成に適した材料として知られているものに金属アルコキシドの縮重合物があ
り、これを使用するゾルーゲル法が金属酸化物薄膜形成方法として一般的である。例えばアルコキシチタンの縮重合物であるチタニアゾルをガラス、タイル等にコーティングし、焼成してつくる酸化チタン薄膜は夙に知られて
いるところである。WO96/29375にはアルコキシチタンからゾルを造り、これを用いた酸化チタン薄膜の形成方法が開示され、親水性を利用した用途も記載
されている。化学と教育44巻12号には、形成される金属酸化物薄膜の機能としてTiO₂の光触媒、BaTiO₃の強誘電性、LiNbO₃の圧電性、In₂O₃、
-SnO₂の導電性、YBa₂Cu₃O_{7-x}の超伝導性等々が紹介されている。

【0003】特開平2-212308には形成されるべきセラミック金属の各金属成分について個々に金属アミノポリカルボン酸アンモニウム水溶液を造り、これを所望のセラミック金属酸化物を与える化学量論比にて混合し、酸素含有空気の中でエアロゾルを作り、フラッシュ分解して所望のセラミック金属酸化物を製造することが開示されている。基板の表面に金属酸化物の薄膜として形成しようとするれば、予め加熱した基板の上にフラッシュ分解によって形成された粒子を集積させなければならないが、一様に集積せしめることは至難の業であろうことは容易に想像できるところである。

【0004】基板表面に金属酸化物の薄膜を形成しようとするときに、当該基板に溶液組成物を塗布し、これを乾燥、焼成することができるならば、好適に当該金属組成を有する酸化物薄膜を造ることができるが、ゾルーゲル法によるときは、ゾル液の安定性の確保が難しいので一様な製品を作り上げるのが困難であることに加え、一度塗布すると塗り直しができないため、製品の歩留まりを悪くする。水溶液の場合は表面張力の関係で基板の表面に薄く且つ均一に塗布することができない。金属の水溶性塩を使用して、これを基板表面に均一に薄く塗布し、乾燥、焼成ができるならば、極めて好都合に当該金

属の酸化物の薄膜を形成せしめることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】本発明は所望の金属酸化物薄膜の形成に適した金属を含む水溶液を基板上に均一に且つ薄く塗布することができ、従ってこれを所定の温度で焼成すれば所望の金属酸化物薄膜を基板上に形成することができる当該金属を含有する水溶液組成物を提供するものである。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明による金属酸化物薄膜の形成のためのブレカサナーは次のようにして達成される。即ち、金属錯体の塩の水溶液に造膜性を有するものを加えた水溶液を調製することによって得られる溶液が、基板表面に薄く且つ均一な金属錯体の塗布を可能とし、乾燥の後、これを焼成することによって有機物は全て燃焼してしまうので、金属酸化物の薄膜が基板上に形成される。ここにおいて、金属錯体としては、金属がリガンドと配位結合を形成することによって得られるものを総称し、金属としては、元素記号により表示するときAl、Ba、Bi、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Dy、Eu、Fe、Ga、Ge、Hf、In、La、Mg、Mn、Nd、Ni、Pb、Pd、Pt、Rh、Ru、Sb、Sm、Sn、Sr、Ti、Th、U、V、W、Y、Zn、Zrで示されるものが挙げられ、これらは水溶性の塩の形で使用される。次にこれら金属と配位結合を作るリガンドとしてはエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,2-プロパンジアミン四酢酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、N,N'-ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、2-ヒドロキシ-1,3-プロパンジアミン四酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、エチレンジアミン-N,N'-ニコハク酸等が挙げられる。

【0007】上記金属とリガンドとの配位結合によって生成した金属錯体は、自体水に溶ける場合はそのままでもよいが、溶解性に乏しいとき又は溶けないときはアンモニア、アミン等の塩に誘導するとよい。金属が単なる塩を形成しているだけであっても、これが水に溶けるときはそのままでも、そうでないときには水に溶ける塩に誘導し本発明に使用することができる。ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属の塩に誘導しても水に溶けるから同様に使用できるけれども、焼成して金属酸化物の薄膜とした場合にアルカリ金属が当該薄膜の中に残存することとなりよい結果を与えない虞れがあるので、焼成によってなくなってしまうアンモニアやアミンを用いて塩に誘導するのが好適ではある。

【0008】かくして得られる金属錯体の水溶液に、造膜物質を加えるところ、ポリビニールアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニールピロリドン、ポリア

クリル酸、キトサン、コラーゲン、可溶性デンプン、オキサソリン含有ポリマー等水溶性のものであって、被膜形成能を備えているものが挙げられ、これらは、そのまま前記溶液に加えることもできるが、水に溶かした水溶液にして加えるのが好適である。その添加量は基板表面に均一な膜が生成するだけの量であればよく、可及的少なくするのが良い。例えばキトサンの場合その乳酸塩を、本発明の水溶液組成物塗布液中0.2%程度含んでいれば、当該塗布液を基板上にコートして均一な膜を造ることができる。

【0009】金属種を異にする金属錯体を使用すれば、金属種を異にする二つ以上の本発明の水溶液組成物塗布液を調製できるので、そのうちの一つを塗布し、乾燥した後別の金属錯体を含む当該塗布液をそのうえに塗布することにより二層以上重ねて塗布することができ、しかる後、焼成することもできる。又二つ以上の金属錯体の水溶液を所望の金属酸化物の化学量論比となるように予め混合したものに、造膜物質を加えて塗布液とし、これを基板上に塗布し、乾燥、焼成すれば二つ以上の金属を含む金属酸化物薄膜を形成することも極めて容易にできるのである。焼成温度は、金属錯体の金属の種類にもよるけれども、示差熱測定によると450℃付近から重量減少がなくなってくるので、このあたりで有機物の分解が完了するものと観察されるところ、低くても500℃近辺、好ましくは600℃以上の温度とすることが金属酸化物の所望の結晶系を得る上で必要である。ここに得られる金属酸化物の薄膜はさまざまな用途をもっている。例えば、酸化鉄は熱線反射、磁性薄膜、着色膜、酸化ニッケルは光触媒、熱線反射膜等である。

【0010】

【実施例】以下に、本発明を具体的に詳しく説明するために実施例を記述する。

実施例1

フラスコにイオン交換水25.88gを採り、これに攪拌しながらエチレンジアミン四酢酸29.37g、28%アンモニア水6.12gを加え、次いで塩基性炭酸銅12.52gを少量づつ加えた。さらに28%アンモニア水6.12gを加え、85℃に加熱して1時間攪拌を続けた。室温にまで冷却し、28%アンモニア水2.54gを加えて、濃青色透明溶液を得た。

【0011】実施例2

フラスコにイオン交換水1480gを採り、これに攪拌しながらエチレンジアミン四酢酸175.36gを加え、80℃に過熱し、20%の三塩化チタンを含む水溶液308.56gを加えた。毎分2Lの空気を吹き込みながら同温度で3時間攪拌を続けた。室温まで冷却し、

析出した結晶を濾取し、イオン交換水で結晶を洗浄した後乾燥して白色結晶を得た。

得量132.1g

得られた結晶7.08g、イオン交換水6.5gをフラスコに採り、攪拌しながら28%アンモニア水2.86gを加え、80℃で1時間攪拌を続け、微黄色透明溶液を得た。

【0012】実施例3

10 フラスコにイオン交換水53gを採り、これに攪拌しながらエチレンジアミン四酢酸11.69gを加え、次いで炭酸バリウム7.89gを少量づつ加えた。さらに28%アンモニア水を7.29gを加え、65℃加熱して1時間攪拌を続けた。乳白色溶液を得た。

【0013】実施例4

20 実施例2で得たチタン錯体を含む水溶液2.5gにコラーゲンPA-100（（株）ニッピの製品）の10%水溶液0.5gを加え、更にイオン交換水3gを加えて調製した水溶液組成物を石英ガラス表面にスピンコートし、乾燥した後、700℃で焼成した。当該ガラス表面に透明な酸化チタンの薄膜を形成できた。X線回折により2θが25.3°に相当するところにJCPDSカードのNo. 211272に示されているアナターゼ型結晶に特有のピークを観測し、アナターゼ型の結晶であることを確認した。

【0014】実施例5

30 エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム水溶液（Fe含量10.4%）1.73gにコラーゲンPA-100の10%水溶液1.5gを加え、更にイオン交換水3.77gを加えて調製した水溶液組成物を石英ガラス表面にスピンコートし、乾燥した後、700℃で焼成した。当該ガラス表面に均一な酸化鉄の薄膜を形成できた。

【0015】実施例6

実施例1で得た銅錯体を含む水溶液2.01gにポリビニールアルコール（重合度500）12.5%水溶液1.2gを加え、更にイオン交換水2.79gを加えて調製した水溶液組成物を石英ガラス表面にスピンコートし、乾燥した後、700℃で焼成した。当該ガラス表面に均一な酸化銅の薄膜を形成できた。

【0016】実施例7

40 エチレンジアミン四酢酸ニッケル2ナトリウム塩の水溶液（Ni含量2.49%）3gにポリビニールアルコール（重合度500）12.5%水溶液0.7gを加え、更にイオン交換水2.3gを加えて調製した水溶液組成物を石英ガラス表面にスピンコートし、乾燥した後、700℃で焼成した。当該ガラス表面に微黄色透明な酸化ニッケルの薄膜を形成できた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD02
4H049 VN05 VP01 VQ35 VQ92 VQ93
VR42 VR52 VU31 VW01
4K022 AA02 AA03 AA04 AA44 AA47
BA08 BA09 BA14 BA15 BA22
BA33 DA06 DB01 DB04 DB07
DE24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.